

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ОБРАБОТКА ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

*Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, АЗ-1143, г. Баку, Республика Азербайджан*

Введение

Во многих регионах Азербайджана загрязнение воды становится угрозой для здоровья населения и водной среды. Загрязненные стоки, содержащие бактерии и тяжелые металлы, попадают напрямую в водоемы и море или просачиваются в грунтовые воды, представляя огромный риск для здоровья людей. Поэтому решение этих проблем и обеспечение населения и производственной сферы чистой водой приобретает все более актуальное значение.

Электрообработка жидкостей может решать несколько задач, главной из которых является освобождение их от высокодисперсных включений. Такими жидкостями часто представлены и сточные воды полимерных промышленных предприятий.

При суспензионной полимеризации и сополимеризации стирола при применении стабилизаторов суспензии – поливиниловых спиртов (ПВС) – образуются сточные воды, представляющие собой седиментационно и агрегативно устойчивые коллоидные системы. По технологии очистки воды предварительно необходимо отделить от стирола частицы дисперсной фазы [1].

Вспенивающийся полистирол марок ПСБ, ПСВ-с – один из самых распространенных полистирольных пластиков, получаемых суспензионной полимеризацией с использованием ПВС в качестве стабилизатора. Основные показатели вод производства указанного полистирола, представляющие собой смесь маточных растворов и промывных вод, представлены в табл. 1.

ХПК (химическое потребление кислорода), мг О ₂ /л	- 14000
Оптическая плотность	- 100
рН	- 5
Остаток, мг/л:	
– плотный	- 4600
прокаленный	- 60
Содержание, мг/л:	
– ПВС	- 500
– стирола	- 20
Цвет	- молочно-белый

Из приведенных данных видно, что сточные воды значительно загрязнены органическими веществами – мономерами ПВС, а также полимером, находящимся в высокодисперсном коллоидном состоянии. Минеральными веществами воды загрязнены незначительно, о чем свидетельствуют низкие значения прокаленных остатков.

Известно, что растворы высокомолекулярных соединений и коллоидов, стабилизированных защитными соединениями, малочувствительны к прибавлению электролитов, поэтому наиболее приемлемым методом очистки стоков должна быть гетерокоагуляция.

Проведенные эксперименты по коагуляции коллоидного раствора (сточных вод, производства полистирола марки ПСВ-с) электролитами (кислотами и солями), нагреванием, вымораживанием, действием ультразвуковых колебаний, деструктивным окислением перекисью водорода и хлорной известью не дали положительных результатов.

Очистка стока коагуляцией серноокислым алюминием оказалась малоэффективным и дорогостоящим методом. При очистке их коагуляцией хлористым магнием возрастает расход коагулянта до

1,2–1,8 кг/м³ вод, что в 4–5 раз превышает расход хлористого магния для очистки разбавленных сточных вод, кроме того, эффективность очистки снижается. Все перечисленные методы требуют значительных расходов реагентов для очистки (700 MgCl₂ т/год или 160–200 поликоагулянта т/год). Последние являются дефицитными (MgCl₂) либо не выпускаются пока в промышленном масштабе.

Очистка названных сточных вод указанными способами повлечет за собой увеличение расхода реагентов. В связи с этим была предпринята разработка безреагентного метода очистки – адсорбционного в электрическом газовом разряде.

Адсорбционные процессы очистки воды широко используются в химической промышленности и других отраслях техники. Перспективность адсорбционного метода, потребности практики требуют изучения возможности дальнейшей интенсификации адсорбционных процессов, создания средств управления в ходе проведения технологических операций. Одно из таких средств управления – применение электрических разрядов.

Эффективность воздействия электрического разряда на адсорбционные процессы определяется его преимуществами: возможностью прямого вмешательства в протекание адсорбционного процесса, малой энергоемкостью, экономичностью, технологичностью [3–6].

В представленной работе применялся адсорбционный способ одновременной очистки сточных вод производства полистирола с использованием воздействия электрических разрядов.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились с использованием клиноптилолита (цеолит – природные молекулярные сита), большие запасы которых находятся на территории Азербайджанской республики (Айдагское месторождение, расположенное в Таузском районе).

Последние исследования существенно расширили диапазон применения природного цеолита, открыв новые технические возможности этого минерала. Адсорбционные, ионообменные свойства природного цеолита, способность поглощать электрически заряженные частицы определяют широкий масштаб его использования в научных, технических и технологических целях [2].

Установлено, что электроразрядная активация природных цеолитов способствует более эффективному поглощению примесей из воды, цеолиты проявляют барьерную роль в отношении ряда веществ: нефти и нефтепродуктов, бензола, фенола и др.

Указанные свойства цеолитов, активированных электрическими разрядами, позволяют использовать их для очистки сточных вод промышленных предприятий.

Эксперименты проводились с применением воздействий озона на сточные воды как отдельно, так и в комбинации с адсорбционными методами [7]. При всех опытах другие физические и технологические параметры, характеризующие процессы очистки, оставались строго идентичными, поэтому представлялась возможность сравнивать результаты различных способов очистки сточных вод.

Для синтеза озона использовалась озонаторная установка, состоящая из озонатора, озонмера АФ-2 и компрессора, который обеспечивает подачу кислорода.

Адсорбент предварительно подвергался термообработке с вакуумированием при $T = 400$ °С в течение пяти часов.

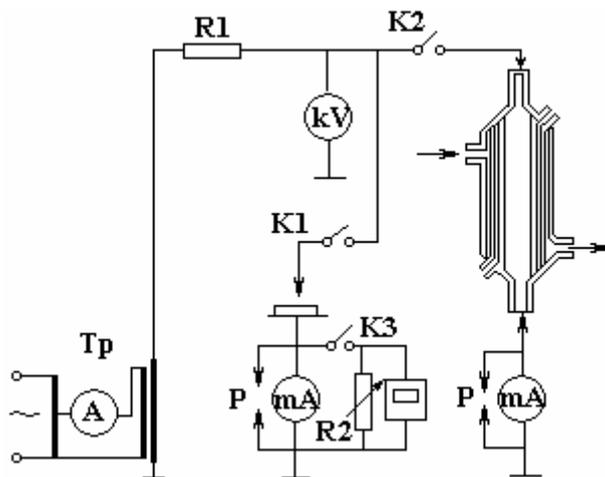


Рис.1. Принципиальная электрическая схема

Принципиальная электрическая схема обработки адсорбентов электрическим разрядом барьерного типа представлена на рис. 1.

Воздействие электрического разряда проводили в специальном стеклянном реакторе со встроенной электродной системой, образующей в межэлектродном промежутке конфигурацию слабонеоднородного электрического поля с диэлектрическими барьерами. Воздействие барьерным разрядом проводилось при переменном напряжении 15 кВ в разрядном токе 80 мкА, время обработки – 60 мин.

На рис. 2 представлена технологическая схема установки.

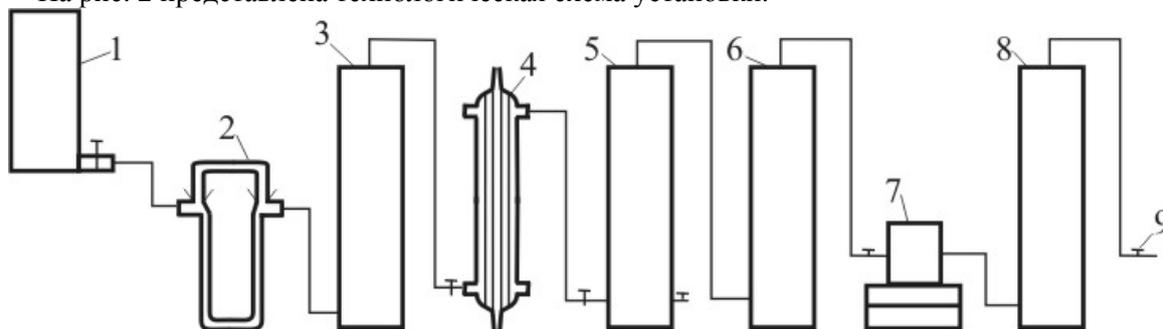


Рис. 2. Технологическая установка для очистки сточных вод полимерной промышленности. 1 – объем для воды, 2 – реометр, 3 – отстойник, 4 – озонатор, 5 – реактор, 6 – реактор, 7 – насос, 8 – отстойник, 9 – вентили

Природный цеолит, предварительно обработанный барьерным электрическим разрядом, загружался в реактор. В опытах использовались электрически необработанные и обработанные образцы природного цеолита. Сточные воды производства полистирола пропускались через озонатор и последовательно включенный цеолитовый фильтр с определенной постоянной скоростью. После очистки каждая проба воды, а также исходная (неочищенной воды) подвергались химическому анализу на содержание в них различных примесей.

Результаты анализа приведены в табл. 2.

Результаты анализа проб исходной воды и очищенной различными способами

Показатели	ВОДА		Обработанная озонном	Предварительная обработка O ₃ +клиноптилолит
	Исходная	Необработанная		
рН	5,1	4,5	4	3,5
ХБК мг O ₂ /л	14000	10700	9000	300
Оптическая – плотность, отн.ед.	100	80	60	0,25
Остаток, мг/л:				
– плотный	4600	3000	3000	338
– прокаленный	60	66	60	129
Содержание, мг/л:				
– взвешенных веществ	800	650	600	следы
– поливинилового спирта	500	300	200	70

Из таблицы видно, что количество вредных примесей в очищенной воде существенно уменьшилось по сравнению с исходной. Очищенную воду можно использовать в производственных и технических целях в цикле замкнутого водоснабжения.

Кроме того, активация адсорбента и озонирование воды исключают использование реагента, что удешевляет процесс очистки.

Результаты и их обсуждение

Для решения задачи интенсификации сорбционных процессов с помощью электрических полей и разрядов необходимо изучение механизма изменений в природных адсорбентах, подвергшихся электрическим воздействиям.

Нами выдвинуто предположение, что причиной увеличения адсорбционной способности природных, пористых адсорбентов под влиянием электрического поля является образование заряженного состояния на его поверхности или в объеме.

Для выявления заряженного состояния в природных адсорбентах клиноптилолита был использован метод термостимулированной релаксации (ТСР), широко применяющийся при изучении релаксации электрического заряда в полимерных пленках и других диэлектрических материалах [8].

Метод ТСР состоит в том, что исследуемый образец заряжают в электрическом поле (поляризацией, коронным разрядом, электронной бомбардировкой и т.д.), а затем его разряжают путем закорачивания на токорегистрирующий прибор, одновременно нагревая при постоянной скорости. По полученной кривой тока разряда в функции времени или температуры судят о состоянии материала образца.

Образцом в экспериментах служил природный пористый клиноптилолит марки $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в виде тонкооскольчатой стекловатой массы, в которую погружались реликтовые (кластогены) минералы. Основная масса – мелкозернистый стекловатый минерал, представленный регульчатými и серповидными формами.

Предварительно клиноптилолит измельчается в порошок, высушивается и используется в виде таблеток, цилиндра или сферы. Для получения гранул в виде таблеток, цилиндров в качестве связующего в увлажненный цеолитовый порошок добавляют глину, главным образом аморфный коалит. В некоторых случаях связующим служат и металлические порошки. Установлено, что под влиянием высоких температур и давлений порошок природного клиноптилолита может прессоваться в таблетки, которые после прокалики обладают достаточно высокой механической прочностью и активностью.

Перед использованием проводилась термообработка клиноптилолита при $T = 350^\circ\text{C}$ с одновременным вакуумированием в течение пяти часов, и затем образцы подвергались обработке электрическим разрядом коронного или барьерного типа. Далее на поверхности таблетки клиноптилолита с двух противоположных сторон методом вакуумного термического напыления наносились алюминиевые электроды $\varnothing 3$ мм, толщина напыленного слоя $\Delta = 4-5$ мкм. Образец устанавливался в специальном нагревательном устройстве между пружинящими токосъемными элементами из нержавеющей стали.

Эксперимент ТСР проводили нагревом образца от комнатной температуры до 600°C с постоянной скоростью $2^\circ/\text{мин}$ с одновременной записью кривой тока релаксации в функции температуры (и времени) на двухкоординатном самописце с усилителем. Линейность нагрева обеспечивалась специальным электронным устройством.

На рис. 3 представлена установка для электризации образцов.

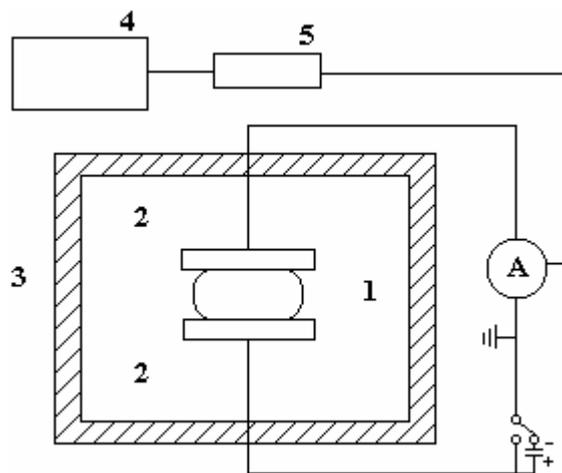


Рис.3. Установка для электризации образца. 1 – образец, 2 – электроды, 3 – термостат, 4 – регулятор температуры, 5 – двухкоординатный самописец

Перед каждым экспериментом образец закорачивался на время (5–10)с, после чего включалась измерительная установка и снималась кривая тока ТСР.

На рис. 4 изображена типичная кривая тока ТСР в функции времени для образцов клиноптилолита, обработанных коронным разрядом при переменном напряжении. Наличие пиков на кривой тока ТСР свидетельствует о высокотемпературных ($\sim 250, 300, 400, 500^\circ\text{C}$) релаксациях электрического заряда в образце. Площадь, заключенная под кривой тока ТСР в функции времени, соответствует суммарному заряду, релаксируемому в образце.

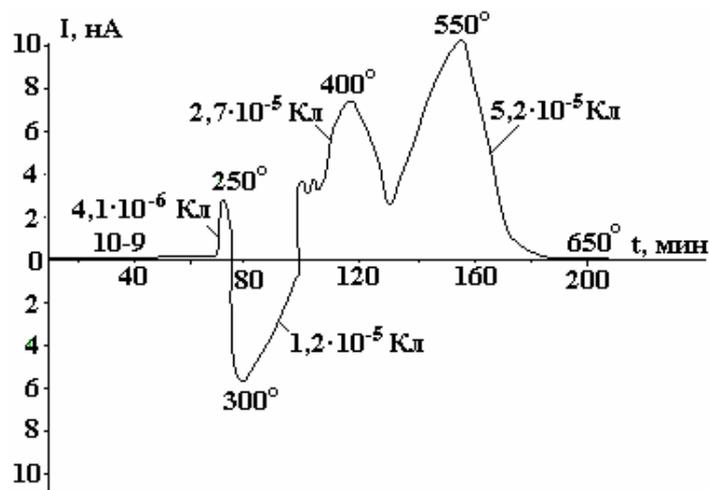


Рис.4. Зависимость тока термостимулированной релаксации клиноптилолита от длительности процесса

Таким образом, совокупность перечисленных факторов способствует повышению адсорбционной способности клиноптилолита.

Заключение

Таким образом, методом термостимулированной релаксации показано, что воздействие электрических полей и разрядов на природный, пористый адсорбент – клиноптилолит типа $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ приводит к появлению в нем заряженного состояния. Электрообработка адсорбентов расширяет область применения клиноптилолита в различных технологических процессах.

Выявлены физические механизмы улучшения адсорбционной способности клиноптилолита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин Н.С., Иванов В.И. Охрана труда и техника безопасности // Очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности. № 5. М., 1968.
2. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Применение природных сорбентов для очистки нефтепродуктов и воды // Адсорбент их получение, свойства и применение / Под ред. М.М.Дубинина, 1976.
3. Гашимов М.А., Курбанов К.Б., Гасанов М.А., Закиева И.Г. Применение новых электрофизических методов в процессах очистки промышленных сточных вод // Изв. НАН Азербайджана сер. физ.- мат. и тех. наук. Физика и Астрономия. 2004. № 3. С. 81–83.
4. Халилов Э.Н., Багиров Р.А. Природные цеолиты, их свойства, производство и применение. Баку-Берлин, 2002. 347 с.
5. Гасанов М.А. Третичная очистка сточных вод при воздействии электрическим разрядом // Проблемы энергетики. Баку: Элм. 2004. № 3. С. 58–61.
6. Гашимов А.М., Алиев В.А., Курбанов К.Б., Гасанов М.А. Электроразрядная обработка цеолитов для очистки сточных вод // Физика и химия обработки материалов. М., 2005. № 2. С. 86–87.
7. Гашимов М.А., Гурбанов К.Б., Мехтизаде Р.Н., Гасанов М.А. Физико-химический метод очистки сточных вод кожевенного производства с применением электрических воздействий // Электронная обработка материалов. 2004. № 5. С. 84–87.
8. Электреты / Под ред. М. Сеслера. 1983. С. 106–148.

Поступила 19.03.07

Summary

In article results of electrical discharge treatment of zeolites for clearing of polymers manufactures wastewater are presented. Processes of treated zeolites electrization are investigated. By the thermostimulated relaxations method it is revealed that accumulation of superficial and volumetric charge takes place in the zeolites. It is shown that electric discharge effect considerably increases the efficiency of adsorption clearing of wastewater.